

Estudio de láminas delgadas de diamantes policristalinos: estructura cristalina, enlace químicos de átomos de carbono y efectos en la concentración de portadores de cargas eléctricas

Elida de Obaldía¹, Jesús J. Alcantar-Peña², Murry Gans³ y Orlando Auciello⁴

¹Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad Tecnológica de Panamá;

²Department of Material Science, University of Texas- Dallas; ³SEM Laboratory, Eastfield College; ⁴Departments of Material Science and Bioengineering, University of Texas-Dallas.

elida.deobaldia@utp.ac.pa

Resumen: Las películas delgadas de diamantes no solo exhiben las propiedades del diamante cristalino, también se pueden utilizar para desarrollar dispositivos electrónicos. Este estudio hace una comparación de tres diferentes estructuras cristalinas de láminas delgadas de diamantes que fueron producidas utilizando métodos de deposición con vapor químico con plasma producido por microondas o con filamentos calientes y la concentración de cargadores eléctricos. La estructura de enlaces químicos de los átomos en las muestras se analizó utilizando espectroscopía de Raman y la concentración de los portadores de cargas eléctricas se midió utilizando un sistema del efecto de Hall. La data muestra que hay una relación entre la estructura cristalina y los enlaces químicos de los átomos de carbono en las láminas con la concentración de portadores de cargas eléctricas. Las láminas que exhiben una estructura de diamante nanocrystalino muestran alta concentración de portadores de cargas eléctricas. En el otro extremo, la lámina que exhibe una estructura de diamante microcristalino tiene la menor concentración de portadores de carga eléctrica. Las láminas llamadas ultra-nano-cristalinas UNCD están compuestas de granos de diamantes cristalinos de 2 a 5 nm y contiene una amplia red de bordes de grano con átomos de carbono unidos en la configuración de sp². Estas láminas de UNCD exhiben la mayor concentración de portadores eléctricos del orden de 10¹⁸. Estas películas de UNCD potencialmente pueden ser desarrolladas en dispositivos electrónicos alternos de alta potencia eléctrica y alta temperatura.

Palabras Claves: diamante, películas delgadas, nano materiales, estructura cristalina, portadores de cargas eléctricas, efecto Hall.

Title: Study of Polycrystalline diamond films: crystalline structure, chemical bonds of carbon atoms and their effects and electrical carriers concentration.

Abstract: Polycrystalline diamond films not only exhibit properties similar to crystalline diamond, but can also be used to develop diamond based electronic devices. This study makes a comparison of three different crystal structures of polycrystalline diamond films that were produced using methods of microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) and hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). The chemical bonding of carbon atoms was analyzed using Raman spectroscopy and the carrier concentration was measured using a Hall effect system. The data shows that there is a relationship between the crystal structure and chemical bonds between carbon atoms in the films and the concentration of electrical carriers. The film that shows the Raman spectra characteristic of ultrananocrystalline diamond (UNCD) exhibits the highest concentration of electric carriers. At the other extreme, the film that exhibits the Raman spectra characteristics of microcrystalline diamond has the lowest carrier concentration.

The UNCD films composed of crystalline diamonds grains (2 to 5 nm) and a larger network of sp² bonded carbon grain boundaries exhibits the higher concentration of electrical carriers on the order of 10¹⁸. These UNCD films can potentially be developed for alternative high power and high temperature electronic devices.

Key Words: diamond, thin film, nano materials, crystalline structure, carrier concentration, Hall effect.

Tipo de artículo: original

Fecha de recepción: 2 de septiembre de 2016

Fecha de aceptación: 13 de junio de 2017

1. Introducción

Láminas formadas por átomos de carbono exhiben propiedades físicas, químicas y eléctricas que dependen de la forma en que los átomos de carbono se ligan entre sí. El diamante, el material más duro conocido, está formado por átomos de carbono ligados en forma tetragonal (sp³). El grafito está formado por capas de átomos de carbono distribuidos en los vértices de redes de hexágonos entrelazados (sp²). Las estructuras cristalinas del diamante y el grafito se repiten en las tres dimensiones del espacio. (Hay otras formas del carbono como el grafeno, los tubos de nanocarbono y las bolas de carbono, pero no son el tema de este artículo). Se han detectado tres tipos de estructuras dependiendo del tamaño de los granos: diamantes microcristalino (MCD por sus siglas en inglés) con granos de 0.5 a 100 μm, diamantes nanocrystalino (NCD por sus siglas en inglés) con granos de 10nm a 500nm, y

diamantes ultrananocristalinos con granos de 2 a 10 nm. (UNCD por sus siglas en inglés). [1]

Una gran cantidad de propiedades se han medido en las láminas delgadas de diamantes de todas dimensiones [1,2], como su dureza extremada, gran conductividad térmica, banda electrónica prohibida grande, gran tolerancia a voltajes eléctricos y resistencia a reacciones químicas. Las películas delgadas de diamantes policristalinos no sólo exhiben las propiedades del diamante cristalino, también se puede dopar introduciendo átomos de diferentes materiales para desarrollar dispositivos electrónicos. [3] Entre todas las láminas delgadas de diamantes estudiadas hasta ahora, UNCD tiene el mejor potencial de incorporar la mayoría de estos beneficios en diferentes aplicaciones técnicas por la planaridad de la capa y el hecho que sus propiedades físicas son muy parecidas al diamante cristalino. Por ejemplo, ha sido demostrado [4] que el recubrimiento de implantes médicos con una capa de UNCD reduce la posibilidad de rechazo, ya que el carbono es ignorado por agentes defensores del cuerpo. UNCD puede también ser utilizado para producir dispositivos electrónicos basados en las técnicas utilizadas en semiconductores, ya que UNCD se puede dopar con portadores de carga positivos [5] y negativos [6]. Estos dispositivos basados en películas de diamantes policristalinos pueden facilitar el desarrollo de una nueva generación de dispositivos electrónicos de alta temperatura y voltaje electrónico basados en diamantes.

Este trabajo relaciona la estructura cristalina y enlaces químicos de los átomos de carbono de láminas de diamante policristalino con la concentración de portadores de cargas eléctricas.

2. Materiales y métodos

Las láminas delgadas de diamante fueron producidas por dos métodos diferentes. Las láminas A y C fueron producidas utilizando el método de deposición de vapor químico con filamentos de alta temperatura (HFCVD por sus siglas en inglés), descrito en publicaciones previas [8,9]. La lámina B fue producida utilizando el método de deposición de vapor químico con plasma de microondas (MPCVD por sus siglas en inglés). Los diferentes tamaños de granos de diamantes en las diferentes muestras presentadas en este artículo se obtienen utilizando diferente mezcla de gases CH_4 , Ar y H_2 a temperaturas determinadas. La siguiente tabla muestra las condiciones de crecimiento de las muestras.

Este proceso está descrito en detalle en publicaciones previas [1,7]. Para las tres muestras presentadas en este trabajo se utilizó sustratos de silicio cristalino. Las muestras B y C fueron posteriormente procesadas con Oxígeno (B) y Nitrógeno (C). Este procedimiento ayuda producir portadores de carga eléctrica en los bordes de grano debida a que átomos de nitrógeno u oxígeno se enlazan químicamente con enlaces

Tabla 1. Condiciones de crecimiento de las películas de diamantes policristalinos

Muestra	A	B	C
Estructura cristalina	UNCD	NCD	MCD
Temperatura	650	600	600
Ar (cm^3/min)	90	25	-
CH_4 (cm^3/min)	2	2	3
H_2 (cm^3/min)	10	75	200
Proceso con N_2 (cm^3/min)	-	10	-
Proceso con O_2 (cm^3/min)	-	-	10
Espesor	250 nm	300 nm	1200 nm

químico abiertos en átomos de carbono y en el proceso provee electrones como portadores de cargas eléctricas que se desplazan a través de los bordes de granos [1,6].

Las imágenes de barrido electrónico de las muestras fueron caracterizadas usando el sistema ZEISS SUPRA-40. El espesor fue medido usando un corte transversal y el microscopio de barrido electrónico. La información de los enlaces químicos de los átomos de carbono fue obtenida utilizando espectroscopia de Raman, que mide el cambio de la longitud de onda de un láser (532nm) cuando interactúan con uno de los modos de vibración del enlace entre los átomos de carbonos que componen la película de diamante. El sistema utilizado es un DXR Raman Microscope manufacturado por Thermo Fisher Scientific. Con este modelo se puede hacer un mapeo cristalino del ejemplar, ya que tiene una resolución de 50 μm .

La descombulación de los picos del espectro Raman se realizó utilizando la herramienta de ajuste (fit) de la data proporcionada por Origin Lab™. Para medir las propiedades eléctricas de los ejemplares, se fabricaron muestras de 1 cm^2 de superficie a las que se depositaron contactos de oro a las 4 esquinas utilizando una máscara física. Se depositaron 40 nm de oro utilizando una evaporadora de Kcell. Las propiedades eléctricas de las muestras se obtuvieron utilizando un sistema de medición del efecto de Hall. (Hall Effect- LakeShore 8400 Series HMS). Este sistema utiliza un imán de alta potencia para crear una corriente en el material de prueba que se puede medir en las terminales óhmicas. La concentración de portadores de cargas eléctricas es uno de los parámetros que se determinan utilizando este sistema.

3. Resultados

Las morfologías de la superficie de las láminas estudiadas se muestran en la figura 1. Las características de las muestras están relacionadas al tamaño de grano. No es posible determinar con certeza el tamaño del grano para UNCD con esta técnica, pero la uniformidad de la muestra y las

características de Raman son típicas de películas delgadas de UNCD.

Los espectros Raman muestran la intensidad de la señal contra la diferencia del número de onda (espacio recíproco de la longitud de onda). Teóricamente el mejor ajuste para la data debe ser una combinación de Gausianas.

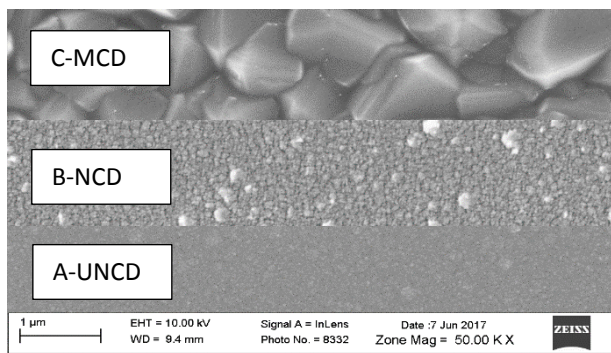


Figura 1. Morfología de las muestras A, B, C que corresponden a UNCD, NCD y MCD respectivamente.

Los resultados del análisis Raman presentados en la Figura 2 muestran los espectros característicos de UNCD (A), NCD (B) y MCD (C). Varios estudios [10, 11, 12] han mostrado análisis e interpretación de la posición de los picos encontrados en los espectros del Raman y lo han relacionado con el tipo de enlace químico de átomos de carbono en MCD, NCD y UNCD. La relación fue realizada [13] utilizando difractómetro de Rayos X y Microscopio de Trasmisión de Barrido Electrónico equipado con un difractor de Rayos X. La tabla 2 muestra una recopilación de los picos del número de onda en un espectro de Raman y su interpretación de enlace químico.

Tabla 2. Interpretación de los picos de Raman

Wave number [1/cm]	Band	Configuración de Enlace Químico	Descripción
1150	T		segmentos traspolyacetylene en las fronteras de granos
1332	Diam	sp3	pico de diamante bruto
1350	D	sp2	grafito (areomático) desordenado
1450	T		segmentos traspolyacetylene en las fronteras de granos
1580	G	sp2	Ligamentos de átomos de carbono abiertos

Como se puede apreciar en la figura 2, la lámina C muestra el espectro Raman característico de diamante micro cristalino (MCD) en el cual los granos de dimensiones $\geq 1\mu\text{m}$ (ver figura 1C) producen el pico de diamante a 1332 cm^{-1} parámetro de

onda. Estos micro diamantes varían en tamaño de $0.5\mu\text{m}$ a $2\mu\text{m}$. La muestra A presenta una combinación de las bandas D y G predominantemente y T de enlace químico de átomos de carbono. El pico de diamante a 1332 cm^{-1} no se puede ver con espectros visible de Raman en UNCD. Solo se puede ver usando espectroscopía ultra violeta Raman con láser de $\lambda=244\text{ nm}$. La estructura de UNCD solo se puede ver con microscopía electrónica de trasmisión de alta resolución [1, 8, 13]. La muestra B exhibe una combinación de las bandas T, D, and G e inconclusamente la banda de diamante también inmersa en la banda D.

El pico D tiene inmerso la información de la estructura de diamante caracterizada por el pico a 1332 cm^{-1} (el cual se ve bien definido en el espectro Raman de MCD (C), pero que no se ve en láminas con la estructura UNCD-para ver el pico de diamante en UNCD se tiene que usar UV (244 nm) Raman) [9].

El pico G provee información de los átomos de carbono enlazados con ligaduras sp² en los bordes de grano. El pico T representa la ligadura de átomos de carbono en la estructura transpolyacetylene.

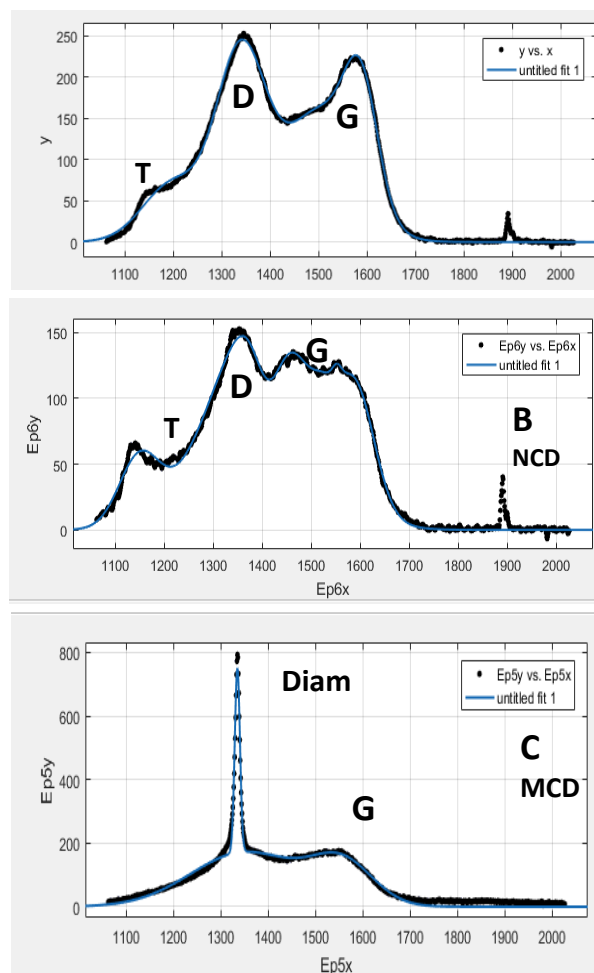


Figura 2. Resultados de la espectroscopía de Raman para las muestras A, B y C.

La concentración de portadores de cargas eléctricas se midió utilizando un sistema del efecto de Hall. Básicamente, la muestra es sometida a un campo magnético de alta magnitud (1.75 T) que induce una corriente eléctrica en la muestra. Dependiendo de la naturaleza de los portadores de carga, electrones (-) o huecos (+), se determina tipo N o tipo P, respectivamente. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente durante un periodo de 2 horas. La figura 3 muestra el promedio de los resultados de la medición de concentración de hoja de portadores de carga eléctrica de hoja tomados en 5 direcciones geométricas.

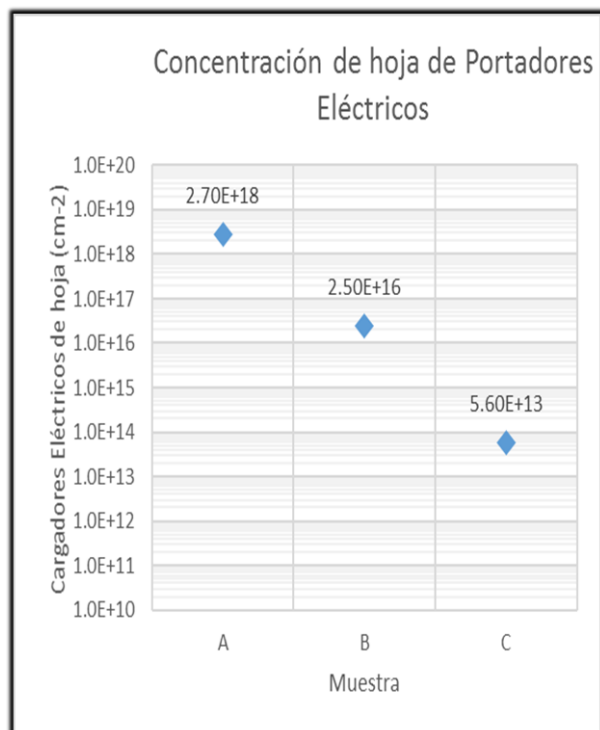


Figura 3. Concentración de hoja de portadores de cargas eléctricas medidos a temperatura ambiente en un sistema del efecto de Hall.

Como se puede apreciar en la gráfica de la figura 3, la lámina A exhibe la concentración de portadores de cargas eléctricas más alta entre las tres láminas analizadas, por más de cuatro órdenes de magnitud.

4. Discusión

Este estudio sugiere que existe una correlación entre la estructura cristalina de las películas de diamante y los enlaces químicos de los átomos de carbón en correlación a la concentración de portadores de cargas eléctricas. La lámina A-UNCD en la figura 1 muestra que el pico Raman G, en la figura 2, que corresponde a carbono con enlace sp² en los bordes de grano, es el más grande, lo cual corresponde a una mayor proporción de átomos de carbono con enlaces químicos

que favorecen la conducción eléctrica a través de los bordes de granos. La lámina C prácticamente compuesta de granos de diamantes microcristalinos y una cantidad de bordes de granos de órdenes de magnitud inferior a la de UNCD, se comporta más como material de baja conductividad eléctrica. Cabe destacar que el diamante cristalino, por su alto nivel de banda prohibida es considerado también aislante eléctrico.

Dadas las características del diamante cristalino, que es aislante eléctrico, se especula que la conducción de portadores de cargas eléctricas ocurre en las fronteras de los granos y no a través del diamante mismo. [12]. Sin embargo, para poder aprovechar los beneficios del diamante, se requiere tener granos de diamantes en las muestras. El entendimiento de la relación entre la estructura cristalina y los enlaces químicos de átomos de carbono con la concentración de portadores de cargas eléctricas es importante para el avance de la tecnología de dispositivos eléctricos basados en películas de diamantes.

El estudio sistemático realizado por Hu et al [3], incorporando oxígeno como dopante en la producción de láminas de UNCD y calentando las muestras para cambiar la estructura física, demostró concentraciones de portadores de carga eléctricas similares a las medidas en las láminas de UNCD en este trabajo. Sin embargo, la estructura física de las láminas de UNCD en nuestro trabajo es diferente, como lo muestran las gráficas de la espectroscopía de Raman [3], ya que utilizaron una metodología diferente para la producción de las láminas de UNCD.

5. Conclusiones

Este estudio muestra que existe una relación entre la estructura física de las películas de diamante y los ligamentos de los átomos de carbono con la concentración de portadores de cargas eléctricas.

El conocimiento básico de como ajustar el nivel de portadores de cargas eléctricas positivos y negativos en las películas de diamante es esencial para poder utilizarlas como base en dispositivos electrónicos de alto voltaje y alta temperatura.

Esta tecnología se presta para el desarrollo de industrias de alta tecnología de dispositivos electrónicos de alto voltaje y alta temperatura basados en películas de diamantes.

Agradecimientos

Agradecemos al Dr. Manuel Queveda (UTD) por proporcionar acceso y apoyo con los equipos de medición de portadores de carga en su laboratorio. Este trabajo fue financiado en parte por la Universidad Tecnológica de Panamá y por el grant de Endowed Chair del Professor O. Auciello en UTD.

Referencias

- [1] O. Auciello, A.V. Sumant, Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and applications to multifunctional devices, *Diamond and Related Materials* **19**(2010) 699.
- [2] J.K. Yan, Li Chang Chemical vapor deposition of uniform and high-quality diamond films by bias-enhanced nucleation method. *Thin Solid Films* **498** (2006) 230.
- [3] X.J. Hu, J.S. Ye, H.J. Liu, Y.G. Shen, H. Hu n-type conductivity and phase transition in ultrananocrystalline diamond film by oxygen ion implantation and annealing. *J. of Appl. Phys.* **109** (2011) 053524-1
- [4] O. Auciello, P. Gurman, M. B. Guglielmotti, D.G. Olmedo, A. Berra and M. J. Saravia, "Biocompatible Ultrananocrystalline Diamond Coatings for Implantable Medical Devices". *MRS Bulletin*, **vol. 39** (07) (2014) 621.
- [5] T. Tsubota, T. Fukui, T. Ito. Surface morphology and electrical properties of boron-doped diamond films synthesized by microwave-assisted chemical vapor deposition using trimethylboron on diamond (100) substrate. *Diamond and Related Materials* **9** (2000) 1362.
- [6] J. Birrell, J.E. Gerbi, O. Auciello, J.M. Gibson, D.M. Gruen, J.A. Carlisle. Bonding structure in nitrogen doped ultrananocrystalline diamond. *J. of Appl. Phys.* **93** (2003) 5606.
- [7] Y. Chu, Y. Tzeng, O.Auciello, Microwave Plasma enhanced chemical vapor deposition of nanocrystalline diamond films by bias-enhanced nucleation and bias-enhanced growth. *J. of App Phy* **115** (2014) 024308.
- [8] T.Wang, H.W. Xin, Z.M. Zhang, Y.B. Dai, H.S. Shen, The fabrication of nanocrystalline diamond films using hot filament CVD, *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 6.
- [9] E.M.A. Fuentes-Fernandez, J.J. Alcatar-Peña, G. Lee, A. Boulom, H.Phan, B. Smith, T. Nguyen, S. Sahoo, F. Ruiz-Zepeda, M.J. Arellano-Jimenez, Pablo Gurman, C.A. Martinez-Perez, M.J. Yacaman, R.S. Katiyar, O. Auciello, Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications. *Thin Solid Films* **603** (2016) 62.
- [10] T. Zhang, X. Liu, F. Sun, Z. Zhang. The deposition parameters in the synthesis of CVD microcrystalline diamond powders optimized by the orthogonal experiment. *J. Cryst. Growth* **426** (2015) 15.
- [11] D.C. Barbosa, P. Hammer, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat *Diamond Relat. Mater.* **23** (2012) 112.
- [12] D. Knight, W. White, Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.* **4** (1989) 385.
- [13] S. Pecoraro, J.C. Armault, J. Werckmann, BEN-HFCVD diamond nucleation on Si(111) investigated by HRTEM and nanodiffraction. *Diamond and Related Materials*. **14** (2005) 137.